

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 1月19日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-012361

出 願 人

Applicant(s):

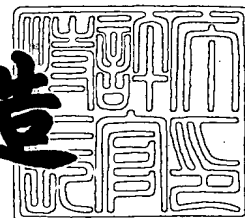
本田技研工業株式会社
ジェイエスアール株式会社

J1040 U.S. PTO
10/051199
01/22/02

2001年11月26日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3103898

【書類名】 特許願

【整理番号】 PSF52591HT

【提出日】 平成13年 1月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 8/02

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 浅野 洋一

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 七海 昌昭

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 金岡 長之

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 相馬 浩

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 斉藤 信広

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 後藤 幸平

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 内藤 雄二

【特許出願人】

【識別番号】 000005326

【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000004178

【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077805

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐藤 辰彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100077665

【弁理士】

【氏名又は名称】 千葉 剛宏

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015174

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9711295

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】

複合高分子電解質膜及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

主鎖に電子吸引性基を有する芳香族化合物単位 5～70 モル%と、主鎖に電子吸引性基を有さない芳香族化合物単位 30～95 モル%とからなるポリアリーレン系重合体のスルホン化物からなる複合高分子電解質膜であって、

該ポリアリーレン系重合体のスルホン化物から選択され 1.5 meq/g 以上 3.0 meq/g 未満の範囲のイオン交換容量を備えるスルホン化物からなる母材と、該ポリアリーレン系重合体のスルホン化物から選択され 0.5 meq/g 以上 1.5 meq/g 未満の範囲のイオン交換容量を備えるスルホン化物からなる補強材とを含有することを特徴とする複合高分子電解質膜。

【請求項 2】

前記母材を構成するポリアリーレン系重合体のスルホン化物のイオン交換容量は 1.7 meq/g 以上 2.5 meq/g 未満の範囲であり、前記補強材を構成するポリアリーレン系重合体のスルホン化物のイオン交換容量は 0.5 meq/g 以上 1.3 meq/g 未満の範囲であることを特徴とする請求項 1 記載の複合高分子電解質膜。

【請求項 3】

前記母材を構成するポリアリーレン系重合体のスルホン化物のポリアリーレン系重合体の各芳香族単位のマール比と、前記補強材を構成するポリアリーレン系重合体のスルホン化物のポリアリーレン系重合体の各芳香族単位のマール比とが異なることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の複合高分子電解質膜。

【請求項 4】

前記母材及び補強材を構成するポリアリーレン系重合体のスルホン化物は、各芳香族単位のマール比が同一である前記ポリアリーレン系重合体を異なる条件でスルホン化したものであることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の複合高分子電解質膜。

【請求項5】

前記電子吸引性基は、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_p-$ （ p は1～10の整数である）、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ からなる群から選ばれた少なくとも1種の2価の電子吸引性基であることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれか1項記載の複合高分子電解質膜。

【請求項6】

前記母材及び補強材を構成するポリアリーレン系重合体のスルホン化物は、置換基または主鎖構造の一部にパーフルオロアルキレンを備えるものを除くスルホン化物であることを特徴とする請求項1乃至請求項5のいずれか1項記載の複合高分子電解質膜。

【請求項7】

前記母材及び補強材を構成するポリアリーレン系重合体のスルホン化物は、ベンゾフェノン-4,4'-ジイル構造の芳香族化合物単位7～35モル%と、4'-フェノキシベンゾフェノン-2,5-ジイル構造の芳香族化合物単位65～93モル%とからなるポリアリーレン系重合体のスルホン化物であることを特徴とする請求項1乃至請求項6のいずれか1項記載の複合高分子電解質膜。

【請求項8】

前記ポリアリーレン系重合体のスルホン化物は、 0.5 meq/g 以上 3.0 meq/g 未満の範囲のイオン交換容量を有することを特徴とする請求項7記載の複合高分子電解質膜。

【請求項9】

前記母材及び補強材を構成するポリアリーレン系重合体のスルホン化物は、主鎖に電子吸引性基を有する芳香族化合物が、該芳香族化合物間を少なくとも1つ以上のエーテル結合で結合した芳香族化合物単位3～40モル%と、電子吸引性を有さない芳香族化合物単位60～97モル%とからなるポリアリーレン系重合体のスルホン化物であることを特徴とする請求項1乃至請求項6のいずれか1項記載の複合高分子電解質膜。

【請求項10】

前記母材及び補強材を構成するポリアリーレン系重合体のスルホン化物は、ビ

ス（ベンゾイル）ジフェニルエーテル-4，4'-ジイル構造の芳香族化合物単位3～40モル%と、4'-フェノキシベンゾフェノン-2，5-ジイル構造の芳香族化合物単位60～97モル%とからなるポリアリーレン系重合体のスルホン化物であることを特徴とする請求項9記載の複合高分子電解質膜。

【請求項11】

前記ポリアリーレン系重合体のスルホン化物は、0.5 meq/g以上3.0 meq/g未満の範囲のイオン交換容量を有することを特徴とする請求項10記載の複合高分子電解質膜。

【請求項12】

前記補強材を構成するポリアリーレン系重合体のスルホン化物は、繊維状であることを特徴とする請求項1乃至請求項11のいずれか1項記載の複合高分子電解質膜。

【請求項13】

前記補強材を構成するポリアリーレン系重合体のスルホン化物は、多孔質膜状であることを特徴とする請求項1乃至請求項11のいずれか1項記載の複合高分子電解質膜。

【請求項14】

主鎖に電子吸引性基を有する芳香族化合物単位5～70モル%と、主鎖に電子吸引性基を有さない芳香族化合物単位30～95モル%とからなるポリアリーレン系重合体のスルホン化物から選択され、1.5 meq/g以上3.0 meq/g未満の範囲のイオン交換容量を備えるスルホン化物を母材とし、該母材を溶媒に溶解して均一な母材溶液を調製する工程と、

主鎖に電子吸引性基を有する芳香族化合物単位5～70モル%と、主鎖に電子吸引性基を有さない芳香族化合物単位30～95モル%とからなるポリアリーレン系重合体のスルホン化物から選択され、0.5 meq/g以上1.5 meq/g未満の範囲のイオン交換容量を備えるスルホン化物を繊維状の補強材とし、該補強材を該母材溶液に分散して均一なスラリーを調製する工程と、

前記スラリーをシート状に乾燥させる工程とからなることを特徴とする複合高分子電解質膜の製造方法。

【請求項 1 5】

主鎖に電子吸引性基を有する芳香族化合物単位 5 ～ 7 0 モル%と、主鎖に電子吸引性基を有さない芳香族化合物単位 3 0 ～ 9 5 モル%とからなるポリアリーレン系重合体のスルホン化物から選択され、 1.5 meq/g 以上 3.0 meq/g 未満の範囲のイオン交換容量を備えるスルホン化物を母材とし、該母材を溶媒に溶解して均一な母材溶液を調製する工程と、

主鎖に電子吸引性基を有する芳香族化合物単位 5 ～ 7 0 モル%と、主鎖に電子吸引性基を有さない芳香族化合物単位 3 0 ～ 9 5 モル%とからなるポリアリーレン系重合体のスルホン化物から選択され、 0.5 meq/g 以上 1.5 meq/g 未満の範囲のイオン交換容量を備えるスルホン化物を溶媒に溶解して均一な補強材溶液を調製する工程と、

該補強材溶液から多孔質膜状の補強材を調製する工程と、

該多孔質膜状の補強材に該母材溶液を含浸せしめる工程とからなることを特徴とする複合高分子電解質膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、複合高分子電解質膜及び該複合高分子電解質膜の製造方法に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

石油資源が枯渇化する一方、化石燃料の消費による地球温暖化等の環境問題が深刻化しており、二酸化炭素の発生を伴わないクリーンな電動機用電力源として燃料電池が注目され、広範に開発されていると共に、一部では実用化され始めている。前記燃料電池を自動車等に搭載する場合には、高電圧と大電流とが得やすいことから、高分子電解質膜を用いる固体高分子型燃料電池が好適に用いられる。

【0 0 0 3】

前記固体高分子型燃料電池は、一対の電極の間にイオン伝導可能な高分子電解

質膜を挟持させた構成となっており、前記高分子電解質膜としてパーフルオロアルキルスルホン酸重合体からなりプロトン伝導性を備えるものが用いられている。前記パーフルオロ炭化水素系高分子化合物は、前記プロトン伝導性と、フッ素樹脂としての耐薬品性とを併せ備えており、例えば、デュポン社製ナフィオン（商品名）が広く利用されている。

【 0 0 0 4 】

前記高分子電解質膜は、前記スルホン化により導入されるスルホン酸基の量が少ないとイオン交換容量が小さく、十分なプロトン伝導性が得られないので、燃料電池の発電性能が低下してしまう。そこで、前記燃料電池の発電性能を向上させるためには、前記高分子電解質膜のスルホン酸基の量を増加させ、イオン交換容量を大きくする必要がある。

【 0 0 0 5 】

ところが、前記高分子電解質膜は、イオン交換容量が高くなるほど機械的強度（特に耐クリープ性）が低下するとの問題がある。また、前記高分子電解質膜は、膨張、収縮が大きいため、運転中の燃料電池のような高温、高圧下で膨張、収縮を繰り返したときにクリープ変形しやすくなってしまうとの問題がある。

【 0 0 0 6 】

前記問題を解決するために、高分子電解質膜のイオン交換容量を低下させることなく、耐クリープ性等の機械的強度等を向上させる試みが種々検討されている。例えば、特開平 6 - 2 9 0 3 2 号公報、特開平 8 - 2 5 9 7 1 0 号には、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）からなる延伸高分子多孔質膜の孔内に、前記スルホン化フッ素系高分子化合物等のイオン交換樹脂を含浸させることにより、高分子電解質膜の機械的強度を向上させる技術が開示されている。また、特開 2 0 0 0 - 2 3 1 9 2 8 号公報には、スルホン酸基を含有するパーフルオロ炭化水素重合体からなる高分子電解質膜にポリエチレン繊維からなる補強材を添加することにより、高分子電解質膜の機械的強度を向上させる技術が開示されている。

【 0 0 0 7 】

しかしながら、前記各公報記載の多孔質膜に用いられる P T F E または繊維に

用いられるポリエチレンは化学的に安定なポリマーであって温度及び湿度の変化による膨張、収縮が小さいため、前記運転中の燃料電池のような高温、高圧下では、膨張、収縮の大きな高分子電解質が前記多孔質膜または繊維から剥離してしまうという不都合がある。前記高分子電解質が前記多孔質膜または繊維から剥離すると、高分子電解質膜の膜抵抗が増大するので、燃料電池の発電性能は低下する。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、かかる不都合を解消して、固体高分子型燃料電池に用いたときに、優れた機械的強度を備え、しかも温度及び湿度の変化に関わらず優れた発電性能を得ることができる複合高分子電解質膜を提供することを目的とする。

【0009】

また、本発明の目的は、前記複合高分子電解質膜の製造方法を提供することにもある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

かかる目的を達成するために、本発明の複合高分子電解質膜は、主鎖に電子吸引性基を有する芳香族化合物単位5～70モル%と、主鎖に電子吸引性基を有さない芳香族化合物単位30～95モル%とからなるポリアリーレン系重合体のスルホン化物からなる複合高分子電解質膜であって、該ポリアリーレン系重合体のスルホン化物から選択され1.5 meq/g以上3.0 meq/g未満の範囲のイオン交換容量を備えるスルホン化物からなる母材と、該ポリアリーレン系重合体のスルホン化物から選択され0.5 meq/g以上1.5 meq/g未満の範囲のイオン交換容量を備えるスルホン化物からなる補強材とを含有することを特徴とする。

【0011】

本発明の複合高分子電解質膜は、前記母材及び補強材がいずれも前記ポリアリーレン系重合体のスルホン化物から選択されたものであり、その相違は前記イオン交換容量の大小のみである。従って、前記母材及び補強材は、化学的には相溶

性が大きく、また物理的には膨張率が近似しており、運転中の燃料電池の高温、高圧下で膨張収縮が繰り返されても、相互に剥離することがない。

【 0 0 1 2 】

前記ポリアリレーン系重合体は、主鎖に電子吸引性基を有する芳香族化合物単位に対してはスルホン化反応が起きず、主鎖に電子吸引性基を有さない芳香族化合物単位に対してのみスルホン化反応が起きる。従って、前記各芳香族化合物単位のモル比を調整することにより、前記ポリアリレーン系重合体に導入されるスルホン酸基の量を容易に制御することができる。

【 0 0 1 3 】

前記主鎖に電子吸引性基を有する芳香族化合物単位が 7 0 モル%を超え、主鎖に電子吸引性基を有さない芳香族化合物単位 3 0 モル%未満であると、前記ポリアリレーン系共重合体に導入されるスルホン酸基の量が少なく、十分なイオン交換容量を備えるポリアリレーン系共重合体のスルホン化物が得られない。また、前記主鎖に電子吸引性基を有する芳香族化合物単位が 5 モル%未満であり、主鎖に電子吸引性基を有さない芳香族化合物単位 9 5 モル%を超えると、前記ポリアリレーン系重合体に導入されるスルホン酸基の量が過剰になり、十分な機械的強度を備えるポリアリレーン系重合体のスルホン化物が得られない。

【 0 0 1 4 】

そこで、本発明の複合高分子電解質膜は、前記ポリアリレーン系重合体のスルホン化物から固体高分子型燃料電池の高分子電解質膜に適したイオン交換容量を備えるスルホン化物を選択して母材とすると共に、前記ポリアリレーン系重合体のスルホン化物から機械的強度に優れたイオン交換容量を備えるスルホン化物を選択して補強材とするものである。

【 0 0 1 5 】

前記母材となるスルホン化物は、前記高分子電解質膜として用いるために、 1.5 meq/g 以上 3.0 meq/g 未満、好ましくは 1.7 meq/g 以上 2.5 meq/g 未満の範囲のイオン交換容量を備える。前記母材となるスルホン化物のイオン交換容量が 1.5 meq/g 未満であるときには、前記高分子電解質膜に必要とされるプロトン伝導率が得られず、 3.0 meq/g 以上になると

前記補強材を用いたとしても十分な機械的強度が得られない。また、十分な高温、高温耐久性が得られない。

【0016】

また、前記補強材となるスルホン化物は、前記高分子電解質膜に所要の機械的強度を付与するために、 0.5 meq/g 以上 1.5 meq/g 未満、好ましくは 0.5 meq/g 以上 1.3 meq/g 未満の範囲のイオン交換容量を備える。前記補強材となるスルホン化物のイオン交換容量が 0.5 meq/g 未満であるときには、前記高分子電解質膜のプロトン伝導率が必要とされる値より小さくなり、また、母材との親和性も低く、剥離の問題が解決できない。 1.5 meq/g 以上になると前記高分子電解質膜に所要の機械的強度を付与することができない。

【0017】

本発明の複合高分子電解膜では、前記ポリアリーレン系重合体のスルホン化率を調整して前記母材または補強材に適したイオン交換容量を備えるスルホン化物とするために、前記母材及び補強材を構成するポリアリーレン系重合体のスルホン化物は、前記各芳香族化合物単位の異なるモル比で共重合させたスルホン化物であってもよく、同一の前記ポリアリーレン系重合体を異なる条件でスルホン化したものであってもよい。

【0018】

また、重合体として用いる場合の前記主鎖に電子吸引性基を有する芳香族化合物単位に用いる前記電子吸引性基としては、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_p-$ （ p は1～10の整数である）、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ からなる群から選ばれた少なくとも1種の2価の電子吸引性基を挙げることができる。

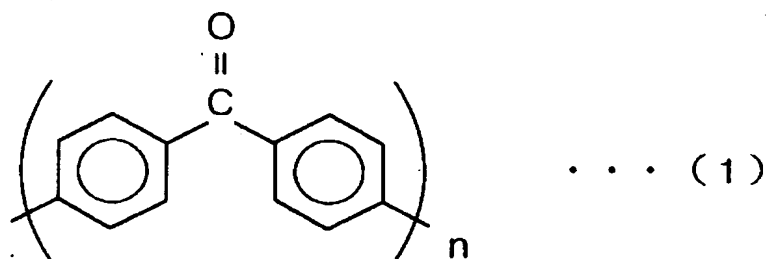
【0019】

前記母材及び補強材を構成するポリアリーレン系重合体のスルホン化物としては、例えば、次式（1）に示すベンゾフェノン-4，4'-ジイル構造の芳香族化合物単位7～35モル%と、次式（2）に示す4'-フェノキシベンゾフェノン-2，5-ジイル構造の芳香族化合物単位65～93モル%とからなるポリ

アリーレン系重合体のスルホン化物を挙げることができる。

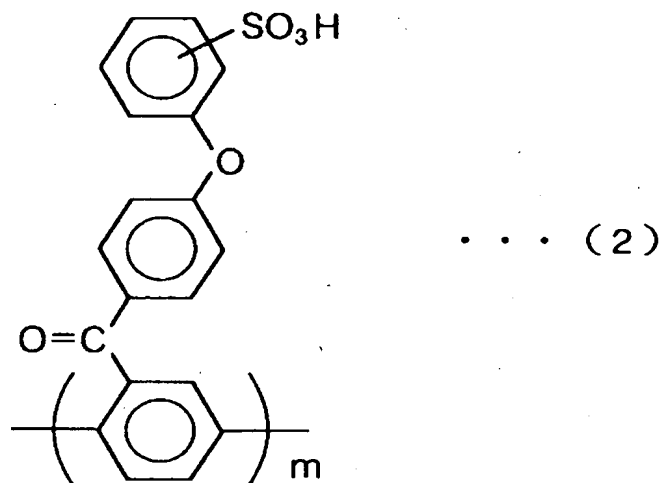
【0020】

【化1】



【0021】

【化2】



【0022】

尚、前記ベンゾフェノン-4,4'-ジイル構造の芳香族化合物単位は、2つのベンゼン環を電子吸引性基である-CO-基で結合し、かつ4,4'-位で隣接する芳香族単位が重合反応に関与するので、主鎖に電子吸引性基を有する構成となる。また、前記4'-フェノキシベンゾフェノン-2,5-ジイル構造の芳香族化合物単位は、ベンゾフェノン残基の2,5-位で隣接する芳香族単位が重合反応に関与して主鎖を構成することにより、主鎖に電子吸引性基を有さない構成となる。

【0023】

前記ポリアリーレン系重合体のスルホン化物は、前記母材または補強材として

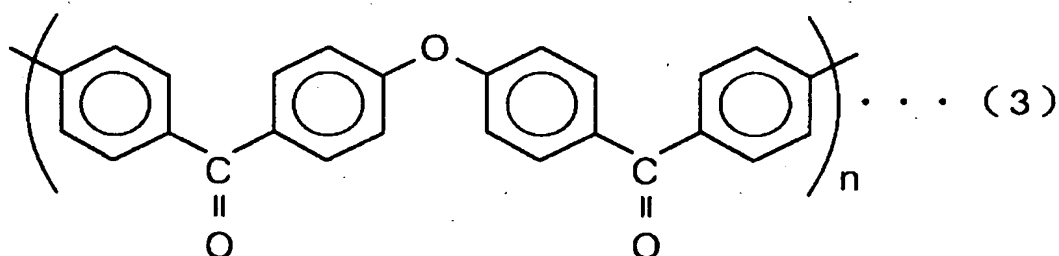
用いるために、 0.5 meq/g 以上 3.0 meq/g 未満の範囲のイオン交換容量を有することが好ましい。

【0024】

また、前記母材及び補強材を構成するポリアリーレン系重合体のスルホン化物は、主鎖に電子吸引性基を有する芳香族化合物が、該芳香族化合物間を少なくとも1つ以上のエーテル結合で結合した芳香族化合物単位0～70モル%と、電子吸引性を有さない芳香族化合物単位30～100モル%とからなるポリアリーレン系重合体のスルホン化物であってもよく、このようなスルホン化物として、例えば、次式(3)で示されるビス(ベンゾイル)ジフェニルエーテル-4,4'-ジイル構造の芳香族化合物単位3～40モル%と、前式(2)で示される4'-フェノキシベンゾフェノン-2,5-ジイル構造の芳香族化合物単位60～97モル%とからなるポリアリーレン系重合体のスルホン化物を挙げることができる。

【0025】

【化3】



【0026】

尚、前記ビス(ベンゾイル)ジフェニルエーテル-4,4'-ジイル構造の芳香族単位は、前記式(3)に示すように、電子吸引性を有する2つのベンゾフェノン間をエーテル結合で結合した構成を備えている。

【0027】

前記ポリアリーレン系重合体のスルホン化物は、前記母材または補強材として用いるために、 0.5 meq/g 以上 3.0 meq/g 未満の範囲のイオン交換容量を有することが好ましい。

【0028】

前記補強材を構成するポリアリーレン系重合体のスルホン化物は、前記高分子電解質膜に所要の機械的強度を付与することを容易にするために、繊維状または多孔質膜状であることが好ましい。

【0029】

本発明の複合高分子電解質膜は、主鎖に電子吸引性基を有する芳香族化合物単位5～70モル%と、主鎖に電子吸引性基を有さない芳香族化合物単位30～95モル%とからなるポリアリーレン系重合体のスルホン化物から選択され、1.5 meq/g以上3.0 meq/g未満の範囲のイオン交換容量を備えるスルホン化物を母材とし、該母材を溶媒に溶解して均一な母材溶液を調製する工程と、主鎖に電子吸引性基を有する芳香族化合物単位5～70モル%と、主鎖に電子吸引性基を有さない芳香族化合物単位30～95モル%とからなるポリアリーレン系重合体のスルホン化物から選択され、0.5 meq/g以上1.5 meq/g未満の範囲のイオン交換容量を備えるスルホン化物を繊維状の補強材とし、該補強材を該母材溶液に分散して均一なスラリーを調製する工程と、前記スラリーをシート状に乾燥させる工程とからなる製造方法により有利に製造することができる。前記スルホン化物を繊維状にするためには、該スルホン化物を溶媒に溶解して均一な補強材溶液を調製し、得られた補強材溶液を通常の紡糸法により紡糸する方法等を採用することができる。

【0030】

或いは、本発明の複合高分子電解質膜は、主鎖に電子吸引性基を有する芳香族化合物単位5～70モル%と、主鎖に電子吸引性基を有さない芳香族化合物単位30～95モル%とからなるポリアリーレン系重合体のスルホン化物から選択され、1.5 meq/g以上3.0 meq/g未満の範囲のイオン交換容量を備えるスルホン化物を母材とし、該母材を溶媒に溶解して均一な母材溶液を調製する工程と、主鎖に電子吸引性基を有する芳香族化合物単位5～70モル%と、主鎖に電子吸引性基を有さない芳香族化合物単位30～95モル%とからなるポリアリーレン系重合体のスルホン化物から選択され、0.5 meq/g以上1.5 meq/g未満の範囲のイオン交換容量を備えるスルホン化物を溶媒に溶解して均一な補強材溶液を調製する工程と、該補強材溶液から多孔質膜状の補強材を調製

する工程と、該多孔質膜状の補強材に該母材溶液を含浸せしめる工程とからなる製造方法により有利に製造することができる。前記補強材溶液から前記多孔質膜を形成するには、該補強材溶液に層状珪酸塩等の耐酸性の低い化合物の粒子を添加、均一に混合して、得られた溶液を平坦な型にキャストし、加熱乾燥させて成膜した後、得られた膜を塩酸等の酸で処理して前記耐酸性の低い化合物の粒子を除去する方法等を採用することができる。または、前記補強材溶液に所定の発泡剤を添加、均一に混合して、得られた溶液を平坦な型にキャストし、乾燥させて成膜した後、得られた膜に有機溶剤が僅かに残留する状態で加熱することにより発泡させ、多孔質化する方法を用いることもできる。

【 0 0 3 1 】

【発明の実施の形態】

次に、添付の図面を参照しながら本発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。図 1 は本実施形態の固体高分子型燃料電池の構成を示す説明的断面図であり、図 2 は図 1 示の固体高分子型燃料電池の電極における面積当たりの電荷量を測定する装置の説明図、図 3 は図 2 の装置による電極の面積当たりの電荷量の測定例を示すグラフである。

【 0 0 3 2 】

本実施形態の複合高分子電解質膜を用いる固体高分子型燃料電池は、図 1 示の構成を備えている。前記固体高分子型燃料電池は、酸素極 1 と燃料極 2 との間に複合高分子電解質膜 3 が挟持されており、酸素極 1 と燃料極 2 とは、いずれも拡散層 4 と、拡散層 4 上に形成された触媒層 5 とを備え、触媒層 5 側で高分子電解質膜 3 に接している。また、拡散層 4 はカーボンペーパー 6 と、下地層 7 とからなる。

【 0 0 3 3 】

前記固体高分子型燃料電池において、下地層 7 は、例えば所定の重量比で混合したカーボンブラックとポリテトラフルオロエチレン (P T F E) とをエチレングリコール等の有機溶媒に均一に分散したスラリーを、カーボンペーパー 6 の片面に塗布、乾燥することにより形成される。尚、カーボンペーパー 6 は、酸素極 1 では空気等の酸素含有気体が流通される酸素通路 1 a を、燃料極 2 では水素等

の燃料ガスが流通される燃料通路 2 a を、下地層 7 側に備えている。また、触媒層 5 は、例えばカーボンブラックに所定の重量比で白金を担持させた触媒粒子をイオン伝導性バインダーと均一に混合した触媒ペーストを、下地層 7 上に塗布、乾燥することにより形成される。

【0034】

そして、高分子電解質膜 3 を、酸素極 1、燃料極 2 の触媒層 5 に挟持された状態でホットプレスすることにより、前記固体高分子型燃料電池が形成される。

【0035】

次に、前記固体高分子型燃料電池における高分子電解質膜 3 の構成について説明する。

【0036】

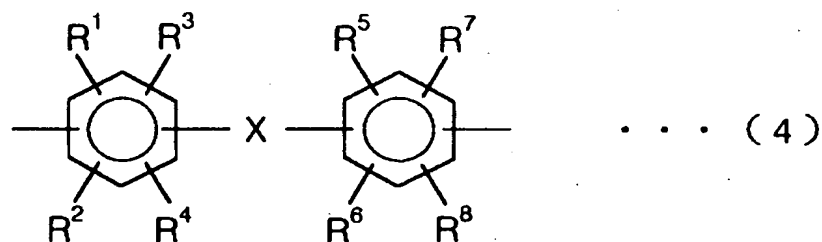
本実施形態の固体高分子型燃料電池における複合高分子電解質膜 3 は、主鎖に電子吸引性基を有する芳香族化合物単位（以下、「単位 A」と略記する）と、主鎖に電子吸引性基を有さない芳香族化合物単位（以下、「単位 B」と略記する）とからなるポリアリーレン系重合体スルホン化物が用いられる。

【0037】

ここで、前記ポリアリーレン系重合体スルホン化物を構成する単位 A としては、例えば、下記一般式（4）で表わされる芳香族単位を挙げることができる。

【0038】

【化 4】



【0039】

一般式（4）中の ---X--- として、例えば、 ---CO--- 、 ---CONH--- 、 $\text{---(CF}_2\text{)}_p\text{---}$ 、 $\text{---C(CF}_3\text{)}_2\text{---}$ 、 ---COO--- 、 ---SO--- および $\text{---SO}_2\text{---}$ からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の 2 価の電子吸引性基を挙げることができる。ここ

で、 $-(CF_2)_p$ -基の p は、1～10の整数、好ましくは2～8の整数である。尚、電子吸引性基とは、ハメット (Hammett) 置換基常数がフェニル基の m 位の場合、0.06以上、 p 位の場合、0.01以上の値となる基をいう。

【0040】

一般式(4)中の $R^1 \sim R^8$ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、スルホン酸基、アリル基のいずれかである。ハロゲン原子としてはフッ素原子等を挙げることができ、アルキル基としては、メチル基、エチル基等を挙げることができ、ハロゲン化アルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基を挙げることができ、アリル基としては、プロペニル基を挙げることができる。また、アリール基としてはフェニル基、ペンタフルオロフェニル基などを挙げることができる。前記 $R^1 \sim R^8$ は、フッ素原子自体またはフッ素原子を含む基であってもよいが、コストを低減するためにはフッ素原子自体またはフッ素原子を含む基ではないことが好ましい。

【0041】

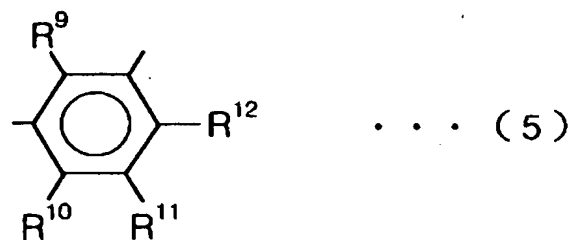
また、単位Aは、単位Aを含む様々な結合態様をとってもよく、例えば、一単位A-O-単位A-、一単位A-O-単位A-O-単位A-のように、複数の単位Aを少なくとも1つのエーテル結合で結合するようにしてもよい。エーテル結合を導入することにより、得られるポリマーの屈曲性を向上させることができる。

【0042】

次に、前記ポリアリーレン系重合体スルホン化物を構成する単位Bとしては、例えば、下記一般式(5)～(7)で表わされる芳香族単位の少なくとも1種を挙げることができる。

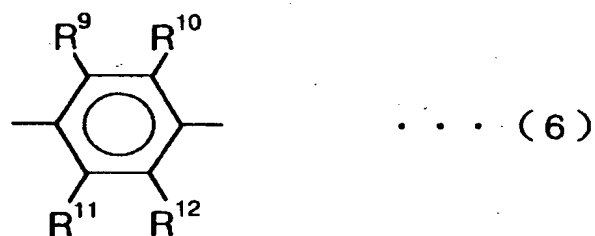
【0043】

【化5】



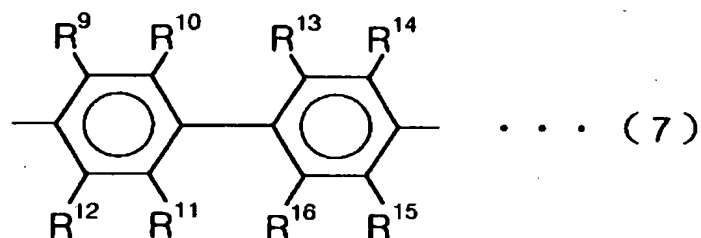
【0044】

【化6】



【0045】

【化7】



【0046】

ここで、 $R^9 \sim R^{16}$ は同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基またはポリアリーレン生成の重合反応を阻害しない官能基を含む1価の有機基である。

【0047】

ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等を挙げることができ、アルキル基としては、メチル基、エチル基等を挙げることができ、ハロゲン化アルキル基としては、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基等を挙げる

ことができ、アリル基としては、プロペニル基などが、アリール基としてはフェニル基、ペンタフルオロフェニル基等を挙げることができ、アリール基としては、フェニル基、ペンタフルオロフェニル基等を挙げることができる。

【0048】

また、ポリアリーレン生成の重合反応を阻害しない官能基を含む1価の有機基としては、例えば、アリールオキシ、アリールオキソ、アリールチオカルボニル、アリールオキシカルボニル、アリールチオ、アリールスルホン等を挙げることができる。前記有機基は、2つ以上の官能基を含む1価の有機基であってもよく、例えば、アリールオキシアリールオキソ、アリールオキシアリールスルホン、アリールチオアリールオキソ等を挙げることができる。さらに、前記有機基は、アリール基を、アルキル基、アルキルアリール基、アリールアルキル基等に代えることもできる。

【0049】

前記ポリアリーレン系重合体のスルホン化物において、単位Aの量は5～70モル%、好ましくは7～60モル%、単位Bの量は30～95モル%、好ましくは40～93モル%である。単位Aの量が5モル%未満で、単位Bの量が95モル%を超えると、前記ポリアリーレン系重合体に導入されるスルホン酸基の量が過剰になり、十分な機械的強度を備えるポリアリーレン系重合体のスルホン化物が得られない。一方、単位Aの量が70モル%を超え、単位Bの量が30モル%未満であると、前記ポリアリーレン系重合体に導入されるスルホン酸基の量が少なく、十分なイオン交換容量を備えるポリアリーレン系共重合体のスルホン化物が得られない。また、スルホン化条件によっても、導入されるスルホン酸の量を制御することができる。

【0050】

前記ポリアリーレン系重合体スルホン化物は、前記一般式(4)で表わされる繰り返し構造単位(単位A)に対応するモノマー(以下、「モノマーA」と略記する)と、前記一般式(5)～(7)の群から選ばれた少なくとも1種の繰り返し構造単位(単位B)に対応するモノマー(以下、「モノマーB」と略記する)とを、遷移金属化合物を含む触媒系の存在下に、溶媒中で共重合し、次いでスル

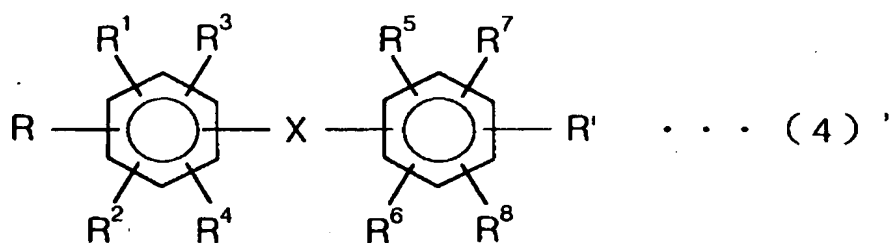
ホソ化剤を用いてスルホソ化することにより合成することができる。

【0051】

前記モノマーAとしては、下記一般式(4)'で表わされる芳香族化合物を挙けることができる。

【0052】

【化8】



【0053】

ここで、一般式(4)'中の、Xおよび $R^1 \sim R^8$ は前記一般式(4)と同一である。また、 $R \sim R'$ は同一または異なり、フッ素原子を除くハロゲン原子、または $-\text{OSO}_2\text{Z}-$ で表わされる基である。Zは、アルキル基、ハロゲン化アルキル基もしくはアリール基を示す。

【0054】

ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等を挙けることができ、アルキル基としては、メチル基、エチル基等を挙けることができ、ハロゲン化アルキル基としては、トリフルオロメチル基等を挙けることができ、アリール基としては、フェニル基、p-トリル基等を挙けることができる。

【0055】

一般式(4)'で表わされるモノマーAの具体例としては、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、2,4'-ジクロロベンゾフェノン、3,3'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-ジブロモベンゾフェノン、2,4'-ジブロモベンゾフェノン、3,3'-ジブロモベンゾフェノン、3,3'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-ジヨードベンゾフェノン、2,4'-ジヨードベンゾフェノン、3,3'-ジヨードベンゾフェノン、ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ケトン、ビス(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフ

エニル) ケトン、4, 4'-ジクロロベンズアニリド、3, 3'-ジクロロベン
 ズアニリド、3, 4'-ジクロロベンズアニリド、4, 4'-ジブロモベンズア
 ニリド、3, 3'-ジブロモベンズアニリド、3, 4'-ジブロモベンズアニリ
 ド、4, 4'-ジヨードベンズアニリド、3, 3'-ジヨードベンズアニリド、
 3, 4'-ジヨードベンズアニリド、ビス(クロロフェニル)ジフルオロメタン
 、ビス(クロロフェニル)テトラフルオロエタン、ビス(クロロフェニル)ヘキ
 サフルオロプロパン、ビス(クロロフェニル)オクタフルオロブタン、ビス(ク
 ロロフェニル)デカフルオロペンタン、ビス(クロロフェニル)ドデカフルオロ
 ヘキサン、ビス(クロロフェニル)テトラデカフルオロヘプタン、ビス(クロロ
 フェニル)ヘキサデカフルオロオクタン、ビス(クロロフェニル)オクタデカフ
 ルオロノナン、ビス(クロロフェニル)エイコサフルオロデカン、ビス(プロモ
 フェニル)ジフルオロメタン、ビス(プロモフェニル)テトラフルオロエタン、
 ビス(プロモフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(プロモフェニル)オク
 タフルオロブタン、ビス(プロモフェニル)デカフルオロペンタン、ビス(プロ
 モフェニル)ドデカフルオロヘキサン、ビス(プロモフェニル)テトラデカフル
 オロヘプタン、ビス(プロモフェニル)ヘキサデカフルオロオクタン、ビス(ブ
 ロモフェニル)オクタデカフルオロノナン、ビス(プロモフェニル)エイコサフ
 ルオロデカン、ビス(ヨードフェニル)ジフルオロメタン、ビス(ヨードフェニ
 ル)テトラフルオロエタン、ビス(ヨードフェニル)ヘキサフルオロプロパン、
 ビス(ヨードフェニル)オクタフルオロブタン、ビス(ヨードフェニル)デカフ
 ルオロペンタン、ビス(ヨードフェニル)ドデカフルオロヘキサン、ビス(ヨード
 フェニル)テトラデカフルオロヘプタン、ビス(ヨードフェニル)ヘキサデカ
 フルオロオクタン、ビス(ヨードフェニル)オクタデカフルオロノナン、ビス(ヨ
 ードフェニル)エイコサフルオロデカン、2, 2-ビス(4-クロロフェニル)
)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-クロロフェニル)ヘキサフルオ
 ロプロパン、2, 2-ビス(4-ブロモフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2
 , 2-ビス(3-ブロモフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4
 -ヨードフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-ヨードフェニ
 ル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ

フェニル) ヘキサフルオロプロパン、ビス(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、4-クロロ安息香酸-4-クロロフェニル、4-クロロ安息香酸-3-クロロフェニル、3-クロロ安息香酸-3-クロロフェニル、3-クロロ安息香酸-4-クロロフェニル、4-ブロモ安息香酸-4-ブロモフェニル、4-ブロモ安息香酸-3-ブロモフェニル、3-ブロモ安息香酸-3-ブロモフェニル、3-ブロモ安息香酸-4-ブロモフェニル、ビス(4-クロロフェニル) スルホキシド、ビス(3-クロロフェニル) スルホキシド、ビス(4-ブロモフェニル) スルホキシド、ビス(3-ブロモフェニル) スルホキシド、ビス(4-ヨードフェニル) スルホキシド、ビス(3-ヨードフェニル) スルホキシド、ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル) スルホキシド、ビス(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル) スルホキシド、ビス(4-クロロフェニル) スルホン、ビス(3-クロロフェニル) スルホン、ビス(4-ブロモフェニル) スルホン、ビス(3-ブロモフェニル) スルホン、ビス(4-ヨードフェニル) スルホン、ビス(3-ヨードフェニル) スルホン、ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル) スルホン、ビス(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル) スルホン等を挙げることができる。

【0056】

また、-単位A-O-単位A-の構造をつくる場合のモノマーAの具体例としては、4, 4'-ビス(4-クロロベンゾイル) ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(3-クロロベンゾイル) ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-ブロモベンゾイル) ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(3-ブロモベンゾイル) ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-ヨードベンゾイル) ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(3-ヨードベンゾイル) ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル) ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル) ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル) ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(3-メチルスルフォニロキシフェニル) ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-クロロベンゾイルアミノ) ジフェニル

エーテル、3, 4'-ビス(4-クロロベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(3-クロロベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス(3-クロロベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-ブロモベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス(4-ブロモベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(3-ブロモベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス(3-ブロモベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-ヨードベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス(4-ヨードベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(3-ヨードベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス(3-ヨードベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(3-メチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス(3-メチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-クロロフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス(4-クロロフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(3-クロロフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス(3-クロロフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-ブロモフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス(4-ブロモフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(3-ブロモフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス(3-ブロモフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-ヨードフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス(4-ヨードフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(3-ヨードフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス(3-ヨ-

ドフェニルスルホニル) ジフェニルエーテル、4, 4' -ビス (4 -トリフルオ
 ロメチルスルフォニロキシフェニルスルホニル) ジフェニルエーテル、3, 4'
 -ビス (4 -トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニルスルホニル) ジフェ
 ニルエーテル、4, 4' -ビス (3 -トリフルオロメチルスルフォニロキシフェ
 ニルスルホニル) ジフェニルエーテル、3, 4' -ビス (3 -トリフルオロメチ
 ルスルフォニロキシフェニルスルホニル) ジフェニルエーテル、4, 4' -ビス
 (4 -メチルスルフォニロキシフェニルスルホニル) ジフェニルエーテル、3,
 4' -ビス (4 -メチルスルフォニロキシフェニルスルホニル) ジフェニルエー
 テル、4, 4' -ビス (3 -メチルスルフォニロキシフェニルスルホニル) ジフ
 ェニルエーテル、3, 4' -ビス (3 -メチルスルフォニロキシフェニルスルホ
 ニル) ジフェニルエーテル、4, 4' -ビス (4 -クロロフェニル) ジフェニル
 エーテルジカルボキシレート、3, 4' -ビス (4 -クロロフェニル) ジフェニ
 ルエーテルジカルボキシレート、4, 4' -ビス (3 -クロロフェニル) ジフェ
 ニルエーテルジカルボキシレート、3, 4' -ビス (3 -クロロフェニル) ジフ
 ェニルエーテルジカルボキシレート、4, 4' -ビス (4 -ブromoフェニル) ジ
 フェニルエーテルジカルボキシレート、3, 4' -ビス (4 -ブromoフェニル)
 ジフェニルエーテルジカルボキシレート、4, 4' -ビス (3 -ブromoフェニル
) ジフェニルエーテルジカルボキシレート、3, 4' -ビス (3 -ブromoフェニ
 ル) ジフェニルエーテルジカルボキシレート、4, 4' -ビス (4 -ヨードフェ
 ニル) ジフェニルエーテルジカルボキシレート、3, 4' -ビス (4 -ヨードフ
 ェニル) ジフェニルエーテルジカルボキシレート、4, 4' -ビス (3 -ヨード
 フェニル) ジフェニルエーテルジカルボキシレート、3, 4' -ビス (3 -ヨード
 フェニル) ジフェニルエーテルジカルボキシレート、4, 4' -ビス (4 -トリ
 フルオロメチルスルフォニロキシフェニル) ジフェニルエーテルジカルボキシ
 レート、3, 4' -ビス (4 -トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)
 ジフェニルエーテルジカルボキシレート、4, 4' -ビス (3 -トリフルオロメ
 チルスルフォニロキシフェニル) ジフェニルエーテルジカルボキシレート、3,
 4' -ビス (3 -トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル) ジフェニルエ
 ーテルジカルボキシレート、4, 4' -ビス (4 -オロメチルスルフォニロキシ

フェニル) ジフェニルエーテルジカルボキシレート、3, 4'-ビス(4-オロ
メチルスルフォニロキシフェニル) ジフェニルエーテルジカルボキシレート、4
, 4'-ビス(3-メチルスルフォニロキシフェニル) ジフェニルエーテルジカ
ルボキシレート、3, 4'-ビス(3-メチルスルフォニロキシフェニル) ジフ
ェニルエーテルジカルボキシレート、4, 4'-ビス[(4-クロロフェニル)
-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル] ジフェニルエーテル、3
, 4'-ビス[(4-クロロフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフル
オロプロピル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[(3-クロロフェニル)-
1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル] ジフェニルエーテル、3,
4'-ビス[(3-クロロフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオ
ロプロピル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[(4-ブロモフェニル)-1
, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル] ジフェニルエーテル、3, 4
'-ビス[(4-ブロモフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ
プロピル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[(3-ブロモフェニル)-1,
1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル] ジフェニルエーテル、3, 4'
-ビス[(3-ブロモフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプ
ロピル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[(4-ヨードフェニル)-1, 1
, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル] ジフェニルエーテル、3, 4'-
ビス[(4-ヨードフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロ
ピル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[(3-ヨードフェニル)-1, 1,
1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル] ジフェニルエーテル、3, 4'-ビ
ス[(3-ヨードフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピ
ル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[(4-トリフルオロメチルスルフォニ
ロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル] ジフェ
ニルエーテル、3, 4'-ビス[(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフ
ェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル] ジフェニルエー
テル、4, 4'-ビス[(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)
-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル] ジフェニルエーテル、3
, 4'-ビス[(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)-1, 1

, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル]ジフェニルエーテル、4, 4'-
 ビス[(4-メチルスルフォニロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘ
 キサフルオロプロピル]ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス[(4-メチルスル
 フォニロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル]
 ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[(3-メチルスルフォニロキシフェニル
)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル]ジフェニルエーテル、
 3, 4'-ビス[(3-メチルスルフォニロキシフェニル)-1, 1, 1, 3,
 3, 3-ヘキサフルオロプロピル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[(4
 -クロロフェニル)テトラフルオロエチル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビ
 ス[(3-クロロフェニル)テトラフルオロエチル]ジフェニルエーテル、4,
 4'-ビス[(4-クロロフェニル)ヘキサフルオロプロピル]ジフェニルエー
 テル、4, 4'-ビス[(3-クロロフェニル)ヘキサフルオロプロピル]ジフ
 ェニルエーテル、4, 4'-ビス[(4-クロロフェニル)オクタフルオロブチ
 ル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[(3-クロロフェニル)オクタフル
 オロブチル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[(4-クロロフェニル)デ
 カフルオロペンチル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[(3-クロロフェ
 ニル)デカフルオロペンチル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[(4-ブ
 チルフェニル)テトラフルオロエチル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[
 (3-ブチルフェニル)テトラフルオロエチル]ジフェニルエーテル、4, 4'
 -ビス[(4-ブチルフェニル)ヘキサフルオロプロピル]ジフェニルエーテル
 、4, 4'-ビス[(3-ブチルフェニル)ヘキサフルオロプロピル]ジフェニ
 ルエーテル、4, 4'-ビス[(4-ブチルフェニル)オクタフルオロブチル]
 ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[(3-ブチルフェニル)オクタフルオロ
 ブチル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[(4-ブチルフェニル)デカフ
 ルオロペンチル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[(3-ブチルフェニル
)デカフルオロペンチル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[(4-ヨード
 フェニル)テトラフルオロエチル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[(3
 -ヨードフェニル)テトラフルオロエチル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビ
 ス[(4-ヨードフェニル)ヘキサフルオロプロピル]ジフェニルエーテル、4

, 4'-ビス [(3-ヨードフェニル) ヘキサフルオロプロピル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [(4-ヨードフェニル) オクタフルオロブチル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [(3-ヨードフェニル) オクタフルオロブチル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [(4-ヨードフェニル) デカフルオロペンチル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [(3-ヨードフェニル) デカフルオロペンチル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル) テトラフルオロエチル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル) テトラフルオロエチル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル) ヘキサフルオロプロピル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル) ヘキサフルオロプロピル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル) オクタフルオロブチル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル) オクタフルオロブチル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル) デカフルオロペンチル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル) デカフルオロペンチル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [(4-メチルスルフォニロキシフェニル) テトラフルオロエチル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [(3-メチルスルフォニロキシフェニル) テトラフルオロエチル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [(4-メチルスルフォニロキシフェニル) ヘキサフルオロプロピル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [(3-メチルスルフォニロキシフェニル) ヘキサフルオロプロピル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [(4-メチルスルフォニロキシフェニル) オクタフルオロブチル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [(3-メチルスルフォニロキシフェニル) オクタフルオロブチル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [(4-メチルスルフォニロキシフェニル) デカフルオロペンチル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [(3-メチルスルフォニロキシフェニル) デカフルオロペンチル] ジフェニルエーテル等を挙げることができる。

【0057】

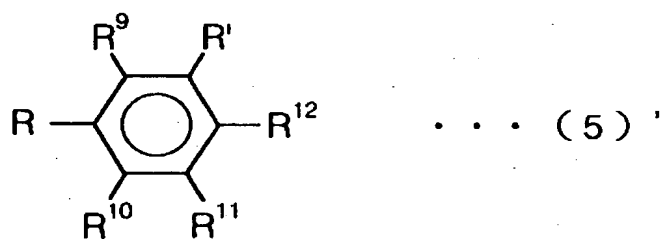
前記モノマーAは、置換基としてフッ素原子を含む化合物であってもよいが、コストを低減するためには置換基としてフッ素原子を含む化合物ではないことが好ましい。

【0058】

前記モノマーBとしては、下記一般式(5)'～(7)'で表わされる芳香族化合物を挙げることができる。

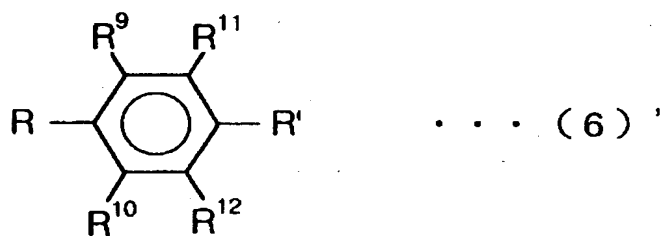
【0059】

【化9】



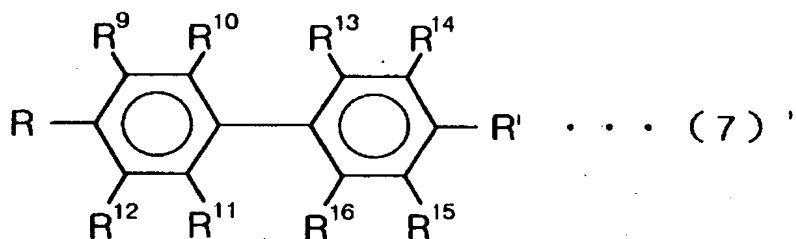
【0060】

【化10】



【0061】

【化11】



【0062】

ここで、一般式(5)' ~ (7)' 中のXおよび $R^9 \sim R^{16}$ は前記一般式(5) ~ (7)と同一であり、 $R \sim R'$ は一般式(4)'と同一である。

【0063】

一般式(5)'で表わされるモノマーBの具体例としては、m-ジクロロベンゼン、m-ジブロモベンゼン、m-ジヨードベンゼン、m-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2,4-ジクロロトルエン、2,4-ジブロモトルエン、2,4-ジヨードトルエン、3,5-ジクロロトルエン、3,5-ジブロモトルエン、3,5-ジヨードトルエン、2,6-ジクロロトルエン、2,6-ジブロモトルエン、2,6-ジヨードトルエン、3,5-ジメチルスルフォニロキシトルエン、2,6-ジメチルスルフォニロキシトルエン、2,4-ジクロロベンゾトリフルオライド、2,4-ジブロモベンゾトリフルオライド、2,4-ジヨードベンゾトリフルオライド、3,5-ジクロロベンゾトリフルオライド、3,5-ジブロモベンゾトリフルオライド、3,5-ジヨードベンゾトリフルオライド、1,3-ジブロモ-2,4,5,6-テトラフルオロベンゼン等を挙げることができる。

【0064】

また、一般式(6)'で表わされるモノマーBの具体例としては、4'-フェノキシ-2,4-ジクロロベンゾフェノン、2,5-ジクロロ-4'-フェノキシベンゾフェノン、p-ジクロロベンゼン、p-ジブロモベンゼン、p-ジヨードベンゼン、p-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2,5-ジクロロトルエン、2,5-ジブロモトルエン、2,5-ジヨードトルエン、2,5-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2,5-ジクロロ-p-キシレン、2,5-ジブロモ-p-キシレン、2,5-ジヨード-p-キシレン、2,5-ジクロロベンゾトリフルオライド、2,5-ジブロモベンゾトリフルオライド、2,5-ジヨードベンゾトリフルオライド、1,4-ジクロロ-2,3,5,6-テトラフルオロベンゼン、1,4-ジブロモ-2,3,5,6-テトラフルオロベンゼン、1,4-ジヨード-2,3,5,6-テトラフルオロベンゼン等を挙げることができる。

【0065】

また、一般式(7)'で表わされるモノマーBの具体例としては、4,4'-ジブロモビフェニル、4,4'-ジヨードビフェニル、4,4'-ジメチルスルフォニロキシビフェニル、4,4'-ジメチルスルフォニロキシ-3,3'-ジプロペニルビフェニル、4,4'-ジメチルスルフォニロキシ-3,3'-ジメチルビフェニル、4,4'-ジメチルスルフォニロキシ-3,3'-ジフルオロビフェニル、4,4'-ジメチルスルフォニロキシ-3,3',5,5'-テトラフルオロビフェニル、4,4'-ジブロモオクタフルオロビフェニル等を挙げることができる。

【0066】

前記モノマーBは、置換基としてフッ素原子を含む化合物であってもよいが、コストを低減するためには置換基としてフッ素原子を含む化合物ではないことが好ましい。

【0067】

以上の一般式(5)'～(7)'で表わされるモノマーBのうち、前記溶媒に対する溶解性に優れ、高分子量化が可能であることから、4'-フェノキシ-2,5-ジクロロベンゾフェノン、4'-フェノキシ-2,4-ジクロロベンゾフェノン、4'-フェノキシフェニル-2,5-ジクロロベンゾエート、4'-フェノキシフェニル-2,4-ジクロロベンゾエートなどのジクロロ安息香酸誘導体が好ましく、特に一般式(4)'で表わされるモノマーAと共重合したときに耐クリープ性等の機械的強度に優れた高分子電解質が得られることから4'-フェノキシ-2,5-ジクロロベンゾフェノンが最も好ましい。

【0068】

前記一般式(4)'で表わされるモノマーAの少なくとも1種と、前記一般式(5)'～(7)'で表わされる芳香族化合物の群から選ばれた少なくとも1種のモノマーBとの共重合比は、前記単位Aと単位Bとの割合と同様である。すなわち、モノマーAの使用量は、5～70モル%、好ましくは7～60モル%、モノマーBの使用量は、30～95重量%、好ましくは40～93重量%である。但し、単位Aをエーテル結合で結合する場合、-単位A-O-単位A-の割合は、3～40モル%、好ましくは5～35モル%である。

【0069】

また、モノマーBとして一般式(5)'で表わされるものを用いる場合には、その割合は、モノマーA、Bの総計に対し、好ましくは50モル%以下、さらに好ましくは30モル%以下の範囲とすることにより、モノマーA、Bの全体が前記溶媒に対する溶解性に優れたものとなり、高分子量化が可能となる。

【0070】

また、モノマーBとして一般式(6)'で表わされるものを用いる場合には、その割合は、モノマーA、Bの総計に対し、好ましくは10モル%以上、さらに好ましくは20モル%以上の範囲とすることにより、モノマーA、Bの全体が前記溶媒に対する溶解性に優れたものとなり、高分子量化が可能となる。

【0071】

また、モノマーBとして一般式(7)'で表わされるものを用いる場合には、その割合は、モノマーA、Bの総計に対し、好ましくは50モル%以下、さらに好ましくは30モル%以下の範囲とすることにより、モノマーA、Bの全体が前記溶媒に対する溶解性に優れたものとなり、高分子量化が可能となる。

【0072】

前記モノマーA、Bの共重合によりポリアリーレン系重合体を製造する際に使用される触媒は、遷移金属塩を含む触媒系であり、遷移金属塩と、配位子と、還元剤とを必須成分とする。前記触媒系は、前記遷移金属化合物と、配位子とに代えて、予め配位子が配位された遷移金属またはその塩を用いてもよく、さらに重合速度を上げるために、所定の「塩」を添加してもよい。

【0073】

ここで、前記遷移金属塩としては、塩化ニッケル、臭化ニッケル、ヨウ化ニッケル、ニッケルアセチルアセトナート等のニッケル化合物、塩化パラジウム、臭化パラジウム、ヨウ化パラジウム等のパラジウム化合物、塩化鉄、臭化鉄、ヨウ化鉄等の鉄化合物、塩化コバルト、臭化コバルト、ヨウ化コバルト等のコバルト化合物等を挙げることができる。

【0074】

また、前記配位子としては、トリフェニルホスフィン、2,2'-ビピリジン

、1, 5-シクロオクタジエン、1, 3-ビス（ジフェニルホスフィン）プロパン等を挙げることができる。

【0075】

また、前記還元剤としては、例えば、鉄、亜鉛、マンガン、アルミニウム、マグネシウム、ナトリウム、カルシウム等を挙げることができる。これらの還元剤は、有機酸などの酸に接触させることにより、より活性化して用いることができる。

【0076】

また、予め配位子が配位された遷移金属またはその塩としては、例えば、塩化ニッケルビス（トリフェニルホスフィン）、臭化ニッケルビス（トリフェニルホスフィン）、ヨウ化ニッケルビス（トリフェニルホスフィン）、硝酸ニッケルビス（トリフェニルホスフィン）、塩化ニッケル（2, 2' ビピリジン）、臭化ニッケル（2, 2' ビピリジン）、ヨウ化ニッケル（2, 2' ビピリジン）、硝酸ニッケル（2, 2' ビピリジン）、ビス（1, 5-シクロオクタジエン）ニッケル、テトラキス（トリフェニルホスフィン）ニッケル、テトラキス（トリフェニルホスファイト）ニッケル、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム等を挙げることができる。

【0077】

また、重合速度を上げるために前記触媒系に添加する塩としては、フッ化ナトリウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、硫酸ナトリウムなどのナトリウム化合物、フッ化カリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、硫酸カリウムなどのカリウム化合物、フッ化テトラエチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウム、硫酸テトラエチルアンモニウムなどのアンモニウム等を挙げることができる。

【0078】

前記触媒系における前記遷移金属塩、予め配位子が配位された遷移金属またはその塩の量は、前記一般式（4）' ～（7）' で表わされるモノマーA, Bの総計1モルに対し、通常は0.0001～10モル、好ましくは0.01～0.5

モルである。0.0001モル未満では、重合反応が十分に進行せず、10モルを超えると、得られたポリアリーレン系重合体の分子量が十分に大きくなることがある。

【0079】

前記触媒系において、前記遷移金属またはその塩に対する前記配位子の量は、前記遷移金属またはその塩1モルに対し、通常は0.1～100モル、好ましくは1～10モルである。0.1モル未満では、触媒活性が不十分となり、100モルを超えると、得られたポリアリーレン系重合体の分子量が十分に大きくなることがある。

【0080】

前記触媒系における還元剤の量は、前記一般式(4)'～(7)'で表わされるモノマーA、Bの総計1モルに対し、通常は0.1～100モル、好ましくは1～10モルである。0.1モル未満では、重合が充分進行せず、100モルを超えると、得られたポリアリーレン系重合体の精製が困難になることがある。

【0081】

前記触媒系に、重合速度を上げるための前記塩を添加する場合、その添加量は、前記一般式(4)'～(7)'で表わされるモノマーA、Bの総計1モルに対し、通常は0.001～100モル、好ましくは0.01～1モルである。0.001モル未満では、重合速度を上げる効果が不十分であり、100モルを超えると、得られたポリアリーレン系重合体の精製が困難になることがある。

【0082】

重合溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、ジメチルスルホキシド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、 γ -ブチロラクトン、 γ -ブチロラクタム等を挙げることができる。前記重合触媒は、十分に乾燥してから用いることが好ましい。重合触媒中における前記一般式(4)'～(7)'で表わされるモノマーA、Bの総計の濃度は、通常、1～90重量%、好ましくは5～40重量%である。重合温度は、通常は0～200℃、好ましくは50～80℃であり、重合時間は、通常は0.5～100時間、好ましくは1～40時間である。

【0083】

前記ポリアリーレン系重合体の分子量は、ポリスチレン換算重量平均分子量で、1,000～1,000,000、好ましくは1,500～200,000である。

【0084】

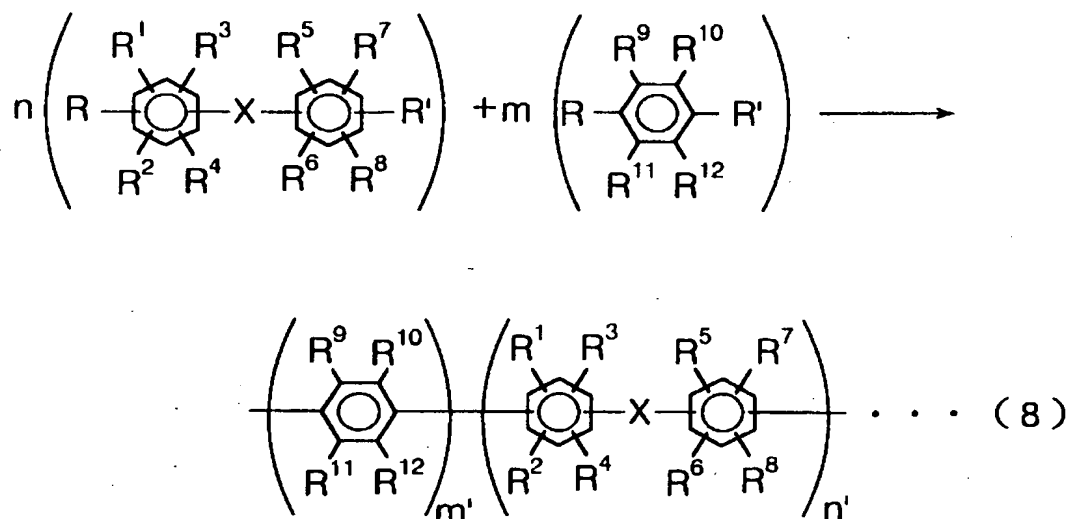
前記ポリアリーレン系重合体の構造は、例えば、赤外線吸収スペクトルの1230～1250 cm⁻¹のC-O-C吸収、1640～1660 cm⁻¹のC=O吸収等により、或いは核磁気共鳴スペクトル(1H-NMR)の6.8～8.0 ppmの芳香族プロトンのピークにより確認することができる。

【0085】

ここで、例えば、前記一般式(4)'で表わされるモノマーAおよび一般式(6)'で表わされるモノマーBを用いて、前記一般式(4)および一般式(6)で表わされる繰り返し構造単位(但し、スルホン酸基を有しない)からなる重合体を得る際の反応式は、次式(8)で示すことができる。

【0086】

【化12】



(但し、n、mは1以上の整数、n'、m'は0以上の整数であって $n \geq n'$ かつ $m \geq m'$ である)

【0087】

次に、前記ポリアリーレン系重合体は、無溶剤下、あるいは溶剤存在下で、無水硫酸、発煙硫酸、クロルスルホン酸、硫酸、亜硫酸水素ナトリウム等のスルホン化剤と、公知の条件で反応させることによりスルホン化物とすることができる。前記スルホン化に用いる溶剤としては、例えば、*n*-ヘキサン等の炭化水素溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン系極性溶媒のほか、テトラクロロエタン、ジクロロエタン、クロロホルム、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素等を挙げることができる。

【0088】

前記スルホン化の反応温度は特に制限はないが、通常は $-50\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-10\sim 100^{\circ}\text{C}$ である。また、前記スルホン化の反応時間は、通常は $0.5\sim 1000$ 時間、好ましくは $1\sim 200$ 時間である。

【0089】

前記スルホン化により得られるポリアリーレン系重合体スルホン化物中のスルホン酸基量は、重合体を構成する単位Bの1ユニットに対して、通常 $0.05\sim 2$ 個、好ましくは $0.3\sim 1.5$ 個である。 0.05 個未満では、得られたポリアリーレン系重合体スルホン化物のプロトン伝導性が不十分なものとなり、2個を超えると、親水性が向上して水溶性ポリマーになってしまうか、また水溶性に至らずとも熱水耐久性が低下する。

【0090】

尚、前記ポリアリーレン系重合体のスルホン化物としては、単位Aがベンゾフェノン-4,4'-ジイル構造の芳香族化合物単位であって、単位Bが4'-フェノキシ-2,5-ベンゾフェノン由来の芳香族化合物単位であるものが最も固体高分子型燃料電池の高分子電解質膜に適している。この場合、単位Aの割合が $7\sim 35$ モル%、単位Bの割合が $65\sim 93$ モル%であることが好ましく、さらには単位Aの割合が $8\sim 30$ モル%、単位Bの割合が $70\sim 92$ モル%であると最適である。また、前記ポリアリーレン系重合体のスルホン化物は、好ましくは 1.5 meq/g 以上 3.0 meq/g 未満、さらに好ましくは 1.7 meq/g 以上 2.5 meq/g 未満のイオン交換容量を有するものが好ましい。

【0091】

前記イオン交換容量は、次の測定方法により求めることができる。まず、前記ポリアリーレン系重合体のスルホン化物を2モル／リットルの塩化ナトリウム水溶液に5分間程度浸漬し、スルホン酸基のプロトンをナトリウムに置換する。ナトリウム置換により溶液中に遊離してきたプロトンに対し、濃度既知の水酸化ナトリウムによる中和滴定を行う。そして、前記ポリアリーレン系重合体のスルホン化物の乾燥重量(W)と中和滴定に要した水酸化ナトリウムの容量(V)膜中に存在するプロトンの量(H^+)を算出し、次式(9)によりイオン交換容量(meq/g)を求める。尚、次式(9)は、0.05モル／リットルのNaOH水溶液で中和滴定を行った場合の例を示している。

【0092】

$$\begin{aligned} \text{イオン交換容量 (meq/g)} &= H^+ / W \\ &= (0.05V \times 10^{-3} / W) \times 10^3 \\ &\dots (9) \end{aligned}$$

前記ポリアリーレン系重合体スルホン化物の構造は、赤外線吸収スペクトルの $1030 \sim 1045 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1160 \sim 1190 \text{ cm}^{-1}$ のS=O吸収、 $1130 \sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ のC-O-C吸収、 $1640 \sim 1660 \text{ cm}^{-1}$ のC=O吸収等により、或いは核磁気共鳴スペクトル(^1H-NMR)の6.8~8.0ppmの芳香族プロトンのピークにより確認することができる。

【0093】

本実施形態の複合高分子電解質膜3は、前記ポリアリーレン系重合体のスルホン化物から選択され 1.5 meq/g 以上 3.0 meq/g 未満の範囲のイオン交換容量を備えるスルホン化物からなる母材と、該ポリアリーレン系重合体のスルホン化物から選択され 0.5 meq/g 以上 1.5 meq/g 未満の範囲のイオン交換容量を備えるスルホン化物からなる補強材とを所定の割合で含有する。

【0094】

前記母材となるスルホン化物のイオン交換容量が 1.5 meq/g 未満であるときには、前記高分子電解質膜に必要とされるプロトン伝導率が得られず、 3.0 meq/g 以上になると前記補強材を用いたとしても十分な機械的強度が得ら

れない。前記母材となるスルホン化物のイオン交換容量は、好ましくは 1.7 meq/g 以上 2.5 meq/g 未満の範囲である。

【0095】

また、前記補強材となるスルホン化物のイオン交換容量が 0.5 meq/g 未満であるときには、前記高分子電解質膜のプロトン伝導率が必要とされる値より小さくなり、 1.5 meq/g 以上になると前記高分子電解質膜に所要の機械的強度を付与することができない。前記補強材となるスルホン化物のイオン交換容量は、好ましくは 0.5 meq/g 以上 1.3 meq/g 未満の範囲である。

【0096】

前記母材と補強材とのイオン交換容量は、単位Aと単位Bとのモル比を変えて、前記ポリアリーレン系重合体のスルホン化物に導入されるスルホン酸基の量自体を変えることにより、それぞれ前記範囲となるように容易に調整することができる。或いは、前記母材と補強材とのイオン交換容量は、同一のポリアリーレン系重合体のスルホン化物に対し、発煙硫酸等のスルホン化剤の濃度、反応時間等のスルホン化条件を変えることにより、それぞれ前記範囲となるように調整するようにしてもよい。

【0097】

本実施形態の複合高分子電解質膜3は、前記母材と補強材とが共に前記ポリアリーレン系重合体のスルホン化物からなることにより、化学的には相溶性が向上し、物理的には膨張率が近似したものとなり、固体高分子型燃料電池の運転時の高温、高圧下に膨張、収縮を繰り返しても、前記母材と補強材とが剥離することがなく、優れた発電性能を得ることができる。

【0098】

前記補強材は、複合高分子電解質膜3に所要の機械的強度を付与することを容易にするために、繊維状又は多孔質膜状であることが好ましい。

【0099】

前記補強材は、前記ポリアリーレン系重合体のスルホン化物をN-メチルピロリドン等の有機溶媒に均一に溶解し、得られた溶液を通常の紡糸法を用いて紡糸することによって繊維状にすることができる。前記補強材が繊維状である場合、

長繊維でも短繊維でもよく、長繊維の場合には織布でも不織布でもよい。不織布の場合にはカレンダー加工により繊維間を適当に融着するのが好ましい。いずれの場合も、補強材を構成する前記ポリアリレン系重合体のスルホン化物の繊維の直径は $1 \sim 15 \mu\text{m}$ 程度が好ましい。直径が $1 \mu\text{m}$ 未満であると補強効果が不十分になることがあり、また $15 \mu\text{m}$ を超えると複合高分子電解質膜 3 のプロトン伝導率が不均一になることがある。

【0100】

また、前記補強材の多孔質膜を得るには、まず、前記ポリアリレン系重合体のスルホン化物をN-メチルピロリドン等の有機溶媒に均一に溶解し、得られた補強材溶液に層状珪酸塩等の耐酸性の低い化合物の粒子を添加、均一に混合する。次いで、前記混合溶液を平坦な型にキャストし、加熱乾燥させて成膜した後、得られた膜を塩酸等の酸で処理して前記耐酸性の低い化合物の粒子を除去することにより、前記補強材の多孔質膜を得ることができる。

【0101】

前記補強材が多孔質膜状の場合、空孔率は $50 \sim 80\%$ 程度とすることが好ましく、平均孔径は $0.2 \sim 3 \mu\text{m}$ 程度とすることが好ましい。前記空孔率が 50% 未満かつ前記平均孔径が $0.2 \mu\text{m}$ 未満であると複合高分子電解質膜のプロトン伝導率が不十分となることがある。また、前記空孔率が 80% を超えかつ前記平均孔径が $3 \mu\text{m}$ を超えると、複合高分子電解質膜 3 を補強する効果が十分に得られないことがある。また膜厚は、複合高分子電解質膜の機械的強度、プロトン伝導率を規制するので、 $30 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度とすることが好ましい。

【0102】

また、前記補強材を構成する前記ポリアリレン系重合体のスルホン化物は、スルホン酸基の少なくとも一部の H^+ が Na^+ で置換されていることが好ましい。前記スルホン酸基の H^+ が Na^+ で置換されていることにより、前記母材と前記補強材との密着性が向上し、複合高分子電解質膜 3 の膜抵抗を低減することができる。

【0103】

複合高分子電解質膜 3 における前記母材と前記補強材との重量比は、母材：補

強材＝2.5：1～1：3の範囲とすることが好ましい。母材と補強材との重量比が2.5：1未満であると補強材による補強硬化が不十分になることがあり、1：3を超えると複合高分子電解質膜3のプロトン伝導率が不十分になることがある。前記母材と前記補強材との重量比は、母材：補強材＝2：1～1：1.25の範囲とすることがより好ましい。

【0104】

次に、複合高分子電解質膜3の製造方法について説明する。

【0105】

本実施形態の製造方法では、まず、イオン交換容量が1.5 meq/g以上3.0 meq/g未満、好ましくは1.7 meq/g以上2.5 meq/g未満の範囲のポリアリーレン系重合体のスルホン化物を合成し、該スルホン化物をN-メチルピロリドン等の有機溶剤に溶解し、均一溶液とすることにより、母材溶液を調製する。前記母材溶液において、前記スルホン化物の濃度は、該母材溶液全体に対して、例えば5～40重量%の範囲とする。

【0106】

次に、イオン交換容量が0.5 meq/g以上1.5 meq/g未満、好ましくは0.5 meq/g以上1.3 meq/g未満の範囲のポリアリーレン系重合体のスルホン化物を合成し、該スルホン化物をN-メチルピロリドン等の有機溶剤に溶解し、均一溶液とすることにより、補強材溶液を調製し、該補強材溶液から繊維状または多孔質膜状の補強材を製造する。

【0107】

前記補強材溶液から繊維状の補強材を製造するには、該補強材溶液を通常の紡糸法により紡糸する。そして、得られた繊維状の補強材を塩化ナトリウム水溶液等の Na^+ を含む水溶液に浸漬することにより、前記スルホン化物の少なくとも一部のスルホン酸基の H^+ を Na^+ に置換する。 Na^+ を含む水溶液の濃度は0.01～2モル/リットルの範囲であればよく、また温度は25℃程度とする。浸漬時間は H^+ の Na^+ による置換度が5～50程度になるように調節する。

【0108】

次に、前記母材溶液に、前記のようにして製造した繊維状の補強材を添加して

均一に分散させたスラリーを調製し、該スラリーを平坦な型にキャストし乾燥することにより、繊維状の補強材を含有する複合高分子電解質膜 3 を製造する。複合高分子電解質膜 3 において、前記繊維状の補強材は複合高分子電解質膜 3 全体に対して 30～70 重量%の範囲であればよい。

【0109】

また、前記補強材溶液から多孔質膜状の補強材を製造するには、該補強材溶液に層状珪酸塩等の耐酸性の低い化合物の粒子を添加、均一に混合して、得られた溶液を平坦な型にキャストし、加熱乾燥させて成膜した後、得られた膜を塩酸等の酸で処理して前記耐酸性の低い化合物の粒子を除去する。または、前記補強材溶液に所定の発泡剤を添加、均一に混合して、得られた溶液を平坦な型にキャストし、乾燥させて成膜した後、得られた膜に有機溶剤が僅かに残留する状態で加熱することにより発泡させる。

【0110】

そして、得られた多孔質膜状の補強材を、前記繊維状の補強材の場合と同一条件で塩化ナトリウム水溶液等の Na^+ を含む水溶液に浸漬することにより、前記スルホン化物の少なくとも一部のスルホン酸基の H^+ を Na^+ に置換する。

【0111】

次に、前記多孔質膜状の補強材に前記母材溶液を含浸せしめることにより、前記多孔質膜状の補強材を含有する複合高分子電解質膜 3 を製造する。複合高分子電解質膜 3 において、前記多孔質膜状の補強材は複合高分子電解質膜 3 全体に対して 30～70 重量%の範囲であればよい。

【0112】

次に、実施例及び比較例を示す

【0113】

【実施例 1】

まず、主鎖に電子吸引性基を有する芳香族化合物単位に対応するモノマー A としての 4, 4'-ジクロロベンゾフェノンと、主鎖に電子吸引性基を有さない芳香族化合物単位に対応するモノマー B としての 2, 5-ジクロロ-4-フェノキシベンゾフェノンとを、1:9 のモル比で用意し、ヨウ化ナトリウム、ビストリ

フェニルホスフィンニッケルジクロライド、トリフェニルホスフィン、亜鉛からなる触媒系と共に、N-メチルピロリドンを経媒として、還流管及び三方コックを取り付け窒素置換した三口フラスコ中、窒素雰囲気下に70℃のオイルバスで加熱して重合させた。前記触媒系において、各組成物の前記モノマーA、Bの総計に対する割合は、ヨウ化ナトリウム13モル%、ビストリフェニルホスフィンニッケルジクロライド3モル%、トリフェニルホスフィン40モル%、亜鉛240モル%である。

【0114】

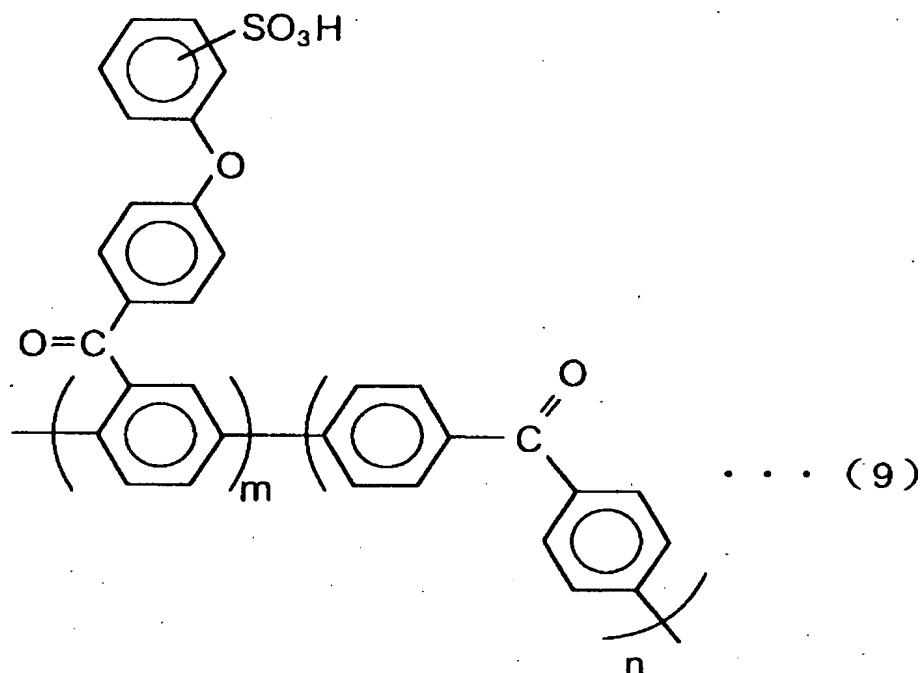
反応開始から、20時間後、重合反応液をN-メチルピロリドンで希釈した後、該重合反応液を1:10塩酸/メタノール溶液に注ぎ、ポリマーを析出させた。前記ポリマーを洗浄後、ろ過、真空乾燥して、白色の粉末を得た。このポリマーの重量平均分子量は16万であった。

【0115】

前記重合反応で得られたポリマーに濃硫酸を加え、室温で24時間攪拌しスルホン化反応を行った。反応後、反応溶液を大量の純水中に注ぎ、スルホン化ポリマーを析出させた。pH5になるまでポリマーの水洗浄を続け、ろ過後、スルホン化ポリマーを回収し、90℃で熱風乾燥することにより高分子電解質を得た。この高分子電解質は、赤外吸収スペクトル及び核磁気共鳴スペクトルにより、次式(9)で示される(4'-フェノキシベンゾフェノン-2, 5'-ジイル)(ベンゾフェノン-4, 4'-ジイル)スルホン化物であることが確認された。

【0116】

【化 13】



【0117】

本実施例では、前記スルホン化の条件を調節することにより、イオン交換容量が1.5 meq/gの(4'-フェノキシベンゾフェノン-2,5'-ジイル)(ベンゾフェノン-4,4'-ジイル)スルホン化物と、イオン交換容量が1.0 meq/gの(4'-フェノキシベンゾフェノン-2,5'-ジイル)(ベンゾフェノン-4,4'-ジイル)スルホン化物とを得た。

【0118】

次に、イオン交換容量が1.5 meq/gの(4'-フェノキシベンゾフェノン-2,5'-ジイル)(ベンゾフェノン-4,4'-ジイル)スルホン化物とN-メチルピロリドンとを95:5の重量比で混合し、母材溶液とした。前記母材溶液における(4'-フェノキシベンゾフェノン-2,5'-ジイル)(ベンゾフェノン-4,4'-ジイル)スルホン化物の濃度は、該母材溶液全体に対して10重量%である。

【0119】

次に、イオン交換容量が1.0 meq/gの(4'-フェノキシベンゾフェノン-2,5'-ジイル)(ベンゾフェノン-4,4'-ジイル)スルホン化物と

N-メチルピロリドンとを10:90の重量比で混合し、補強材溶液とした。前記補強材溶液における(4'-フェノキシベンゾフェノン-2, 5'-ジイル)(ベンゾフェノン-4, 4'-ジイル)スルホン化物の濃度は、該補強材溶液全体に対して10重量%である。

【0120】

次に、前記補強材溶液を用いて紡糸することにより、平均直径5 μm の繊維状の補強材を得た。次いで、前記繊維状の補強材を2モル/リットルの塩化ナトリウム水溶液(25℃)に30分間浸漬し、前記(4'-フェノキシベンゾフェノン-2, 5'-ジイル)(ベンゾフェノン-4, 4'-ジイル)スルホン化物のスルホン酸基の H^+ を部分的に Na^+ に置換した。

【0121】

次に、スルホン酸基の H^+ が部分的に Na^+ に置換された繊維状補強材を、前記母材溶液に均一に分散させて、スラリーを調製した。該スラリーにおいて、母材溶液中の固形分と前記繊維状補強材とは、90:10の重量比となっている。

【0122】

次に、前記スラリーを平坦な型にキャストし乾燥することにより、前記繊維状補強材を含有する乾燥膜厚50 μm の複合高分子電解質膜3を製造した。

【0123】

次に、本実施例で得られた複合高分子電解質膜3について、次のようにして、電位、電極構造体の面積当たりの電荷量(Q値)、機械的強度を測定した。

【0124】

(1) 電位の測定

前記複合高分子電解質膜3を、80℃の熱水と10℃の冷水とに10分間ずつ浸漬する処理を30サイクル繰り返した後、図1示のように、前記高分子電解質膜3を、酸素極1及び燃料極2で挟持した構成を備える固体高分子型燃料電池を製造する。次に、両極間に0.2 A/ cm^2 の電流を通じたときの電位を測定する。

【0125】

(2) Q値の測定

Q 値は、図 2 示の装置を用いて測定する。図 2 示の装置は、複合高分子電解質膜 3 の片面のみに図 1 示の酸素極 1 及び燃料極 2 と同一の構成の電極 1 1 を設けたものを、水槽 1 2 の底部に配設し、水槽 1 2 に収容された pH 1 の硫酸水溶液 1 3 に、電極 1 1 の高分子電解質膜 3 を接触させるようにしたものである。図 2 の装置は、硫酸水溶液 1 3 中に浸漬された参照極 1 4 と対照極 1 5 とを備え、参照極 1 4、対照極 1 5、電極 1 1 の拡散層 4 はそれぞれポテンシオスタッド 1 6 に接続されている。また、電極 1 1 は、図 1 示の酸素極 1 の酸素通路 1 a または燃料極 2 の燃料通路 2 a に対応してガス通路 1 1 a を備えており、ガス通路 1 1 a に流通される窒素ガスと接触自在に構成されている。

【 0 1 2 6 】

図 2 の装置では、ポテンシオスタッド 1 6 により拡散層 4 と硫酸水溶液 1 3 間に電圧をかけると、硫酸水溶液 1 3 中のプロトンが高分子電解質膜 3 を透過して電極 1 1 に達し、電子の授受を行う。すなわち、プロトンが触媒層 7 中の白金表面に接触することにより白金からプロトンに電子が渡される。尚、図 2 の装置では、電極 1 1 中の触媒層 7 における白金量を 0.5 g/cm^2 としている。

【 0 1 2 7 】

また、逆電圧をかけた場合は、吸着した水素原子から電子が白金に渡されプロトンとして硫酸水溶液中に拡散する。

【 0 1 2 8 】

そこで、電圧を -0.5 V から 1 V までスキャンすると、図 3 示のように、プロトンの吸着側のピーク面積から Q 値を求めることができる。ここで、Q 値は電極 1 1 の面積当たりの電荷量 (C/cm^2) を示し、この値が大きいほど、電極と高分子電解質膜との密着性が高いことを示す指標となる。

(3) 機械的強度の測定

J I S K 7 1 2 7 に規定される方法により、複合高分子電解質膜 3 の引張強度を測定し、機械的強度とする。

【 0 1 2 9 】

前記電位、Q 値、機械的強度の測定結果を表 1 に示す。

【 0 1 3 0 】

【実施例 2】

実施例 1 で用いたものと同一の補強材溶液に、耐酸性の低い層状珪酸塩の粒子を添加、均一に混合して、得られた溶液を平坦な型にキャストし、加熱乾燥させて成膜した後、得られた膜を塩酸等の酸で処理して前記耐酸性の低い化合物の粒子を除去することにより多孔質膜状補強材を製造し、該多孔質膜状補強材に実施例 1 で用いたものと同一の母材溶液を含浸せしめて、前記多孔質膜状補強材を含有する複合高分子電解質膜 3 とした以外は、実施例 1 と全く同一にして乾燥膜厚 $50\text{ }\mu\text{m}$ の複合高分子電解質膜 3 を製造した。

【0 1 3 1】

尚、前記多孔質膜状補強材は、空孔率 65%、平均孔径 $10\text{ }\mu\text{m}$ であり、膜厚は $30\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0 1 3 2】

次に、本実施例で得られた複合高分子電解質膜 3 について、実施例 1 と全く同一にして、電位、Q 値、機械的強度を測定した。測定結果を表 1 に示す。

【0 1 3 3】

【実施例 3】

実施例 1 において、繊維状補強材を構成する (4'-フェノキシベンゾフェノン-2, 5'-ジイル) (ベンゾフェノン-4, 4'-ジイル) スルホン化物のスルホン酸基の H^+ を Na^+ に置換する操作を全く行わない以外は、実施例 1 と全く同一にして、乾燥膜厚 $50\text{ }\mu\text{m}$ の複合高分子電解質膜 3 を製造した。

【0 1 3 4】

次に、本実施例で得られた複合高分子電解質膜 3 について、実施例 1 と全く同一にして、電位、Q 値、機械的強度を測定した。測定結果を表 1 に示す。

【0 1 3 5】

【実施例 4】

実施例 2 において、多孔質膜状補強材を構成する (4'-フェノキシベンゾフェノン-2, 5'-ジイル) (ベンゾフェノン-4, 4'-ジイル) スルホン化物のスルホン酸基の H^+ を Na^+ に置換する操作を全く行わない以外は、実施例 2 と全く同一にして、乾燥膜厚 $50\text{ }\mu\text{m}$ の複合高分子電解質膜 3 を製造した。

【0136】

次に、本実施例で得られた複合高分子電解質膜3について、実施例1と全く同一にして、電位、Q値、機械的強度を測定した。測定結果を表1に示す。

【0137】

【実施例5】

実施例1で用いたモノマーAとしての4,4'-ジクロロベンゾフェノンに代えて、4,4'-ビス(4-クロロベンゾイル)ジフェニルエーテルを用いた以外は、実施例1と全く同一にして、乾燥膜厚50 μ mの複合高分子電解質膜3を製造した。

【0138】

次に、本実施例で得られた複合高分子電解質膜3について、実施例1と全く同一にして、電位、Q値を測定した。尚、機械的強度の測定は省略した。測定結果を表1に示す。

【0139】

【実施例6】

実施例1で用いたモノマーAとしての4,4'-ジクロロベンゾフェノンに代えて、4,4'-ビス(4-クロロベンゾイル)ジフェニルエーテルを用いた以外は、実施例2と全く同一にして、乾燥膜厚50 μ mの複合高分子電解質膜3を製造した。

【0140】

次に、本実施例で得られた複合高分子電解質膜3について、実施例1と全く同一にして、電位、Q値を測定した。尚、機械的強度の測定は省略した。測定結果を表1に示す。

【0141】

【比較例1】

スチレンとジビニルベンゼンの一部が共重合した状態にある液体（スチレン：ジビニルベンゼン＝20：1）を母材溶液とし、該母材溶液に直径5 μ mのポリテトラフルオロエチレン（PTFE）繊維を均一に分散させて、スラリーを調製した。該スラリーにおいて、母材溶液中の固形分と前記PTFE繊維とは、90

: 1 0 の重量比となっている。尚、スチレンとジビニルベンゼンの一部が共重合した状態にある前記液体は、イオン交換樹脂の原料である。

【 0 1 4 2 】

次に、前記スラリーを平坦な型にキャストし乾燥することにより、前記 P T F E 繊維を含有する乾燥膜厚 5 0 μ m の複合高分子電解質膜を製造した。

【 0 1 4 3 】

次に、本比較例で得られた複合高分子電解質膜について、実施例 1 と全く同一にして、電位、Q 値を測定した。測定結果を表 1 に示す。

【 0 1 4 4 】

【比較例 2】

P T F E 延伸多孔質膜 (8 c m \times 8 c m 、膜厚 1 5 μ m 、空孔率 7 0 %) を 2 枚用意し、そのうち 1 枚の中央部に 6 c m \times 6 c m の窓部を設けた。前記延伸多孔質膜を 2 枚のガラス板 (8 c m \times 8 c m) にそれぞれ貼付した後、該延伸多孔質膜同士を向かい合わせて重ねた (ギャップ幅 5 5 μ m) 。次に、前記延伸多孔質膜が前記ガラス板 2 枚に挟持された状態で、比較例 1 で用いたのと同じのスチレンとジビニルベンゼンの一部が共重合した状態にある液体を、該延伸多孔質膜の窓部に注入し、この状態で共重合を完了させた。

【 0 1 4 5 】

次に、前記ガラス板を除去し、発煙硫酸により前記スチレンとジビニルベンゼンの共重合体からなるイオン交換樹脂をスルホン化し、前記延伸多孔質膜の孔中に前記イオン交換樹脂が保持されている乾燥膜厚 5 0 μ m の複合高分子電解質膜を製造した。

【 0 1 4 6 】

次に、本比較例で得られた複合高分子電解質膜について、実施例 1 と全く同一にして、電位、Q 値を測定した。測定結果を表 1 に示す。

【 0 1 4 7 】

【比較例 3】

実施例 1 で用いた (4 ' - フェノキシベンゾフェノン - 2 , 5 ' - ジイル) (ベンゾフェノン - 4 , 4 ' - ジイル) スルホン化物からなる繊維状補強材に代え

て、比較例 1 で用いたものと同一の P T F E 繊維を用いる以外は、実施例 1 と全く同一にして、前記 P T F E 繊維を含有する乾燥膜厚 5 0 μ m の複合高分子電解質膜を製造した。

【0 1 4 8】

次に、本比較例で得られた複合高分子電解質膜について、実施例 1 と全く同一にして、電位、Q 値、機械的強度を測定した。測定結果を表 1 に示す。

【0 1 4 9】

【表 1】

| | 電位 (V) | Q 値 (C / c m ²) | 引張強度 (M P a) |
|-------|---------|-----------------------------|--------------|
| 実施例 1 | 0 . 8 2 | 0 . 1 7 | 6 1 |
| 実施例 2 | 0 . 7 9 | 0 . 1 4 | 5 9 |
| 実施例 3 | 0 . 7 9 | 0 . 1 6 | 4 8 |
| 実施例 4 | 0 . 7 7 | 0 . 1 3 | 4 5 |
| 実施例 5 | 0 . 8 1 | 0 . 1 8 | — |
| 実施例 6 | 0 . 8 1 | 0 . 1 6 | — |
| 比較例 1 | 0 . 6 4 | 0 . 0 6 | 3 4 |
| 比較例 2 | 0 . 6 2 | 0 . 0 9 | 3 6 |
| 比較例 3 | 0 . 6 9 | 0 . 0 7 | 3 6 |

【0 1 5 0】

表 1 から、前記母材と補強材とが共に (4' - フェノキシベンゾフェノン - 2 , 5' - ジイル) (ベンゾフェノン - 4 , 4' - ジイル) スルホン化物からなる複合高分子電解質膜 (実施例 1 ~ 6) は、前記母材 (イオン交換樹脂) と補強材とが異なる材料からなる複合高分子電解質膜 (比較例 1 ~ 3) に比較して、高温環境と低温環境との繰り返し後にも電位が高く、母材と補強材との密着性に優れていることが明らかである。また、実施例 1 ~ 6 の複合高分子電解質膜は、比較例 1 ~ 3 の複合高分子電解質膜に比較して、Q 値、引張強度の値も高く、電極に対する密着性及び機械的強度にも優れていることが明らかである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の固体高分子型燃料電池の一構成例を示す説明的断面図。

【図 2】

固体高分子型燃料電池の電極における面積当たりの電荷量を測定する装置の構成を示す説明図。

【図 3】

図 2 の装置による電極の面積当たりの電荷量の測定例を示すグラフ。

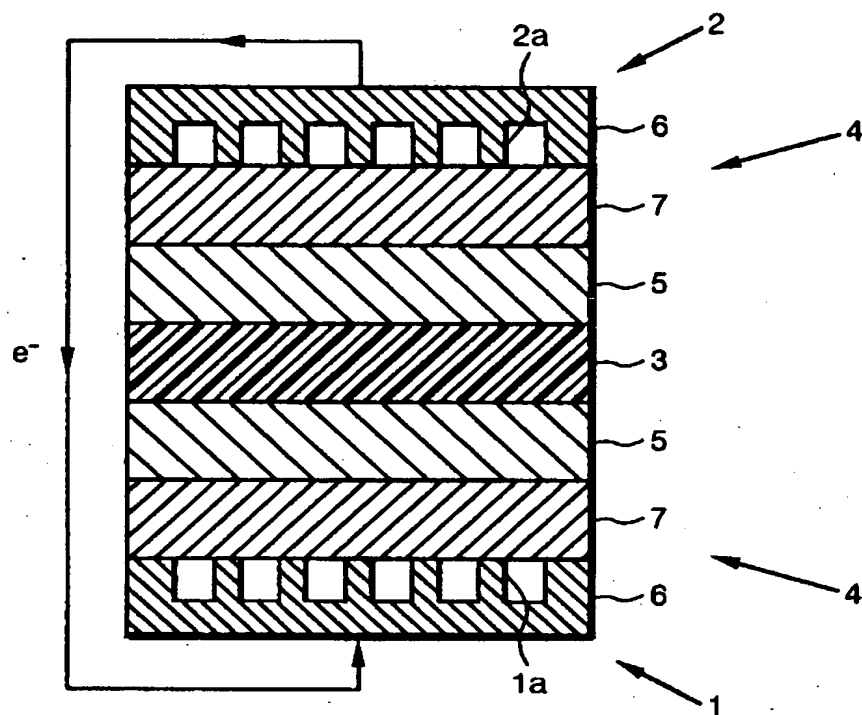
【符号の説明】

1, 2 … 電極、 3 … 高分子電解質膜。

【書類名】 図面

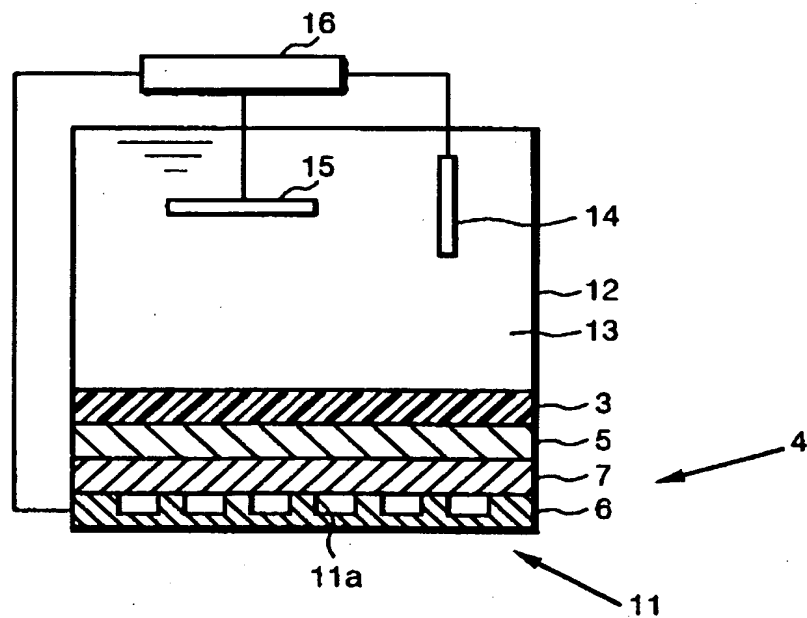
【図 1】

FIG. 1



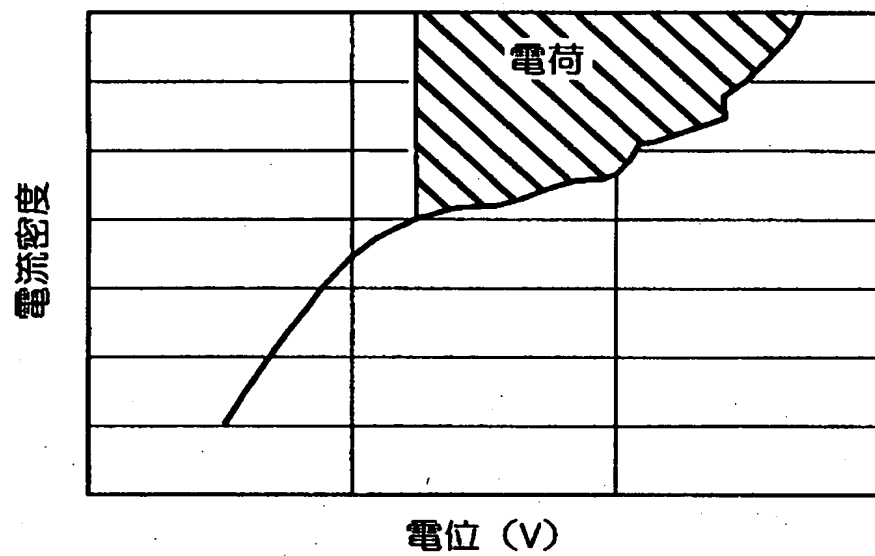
【図 2】

FIG. 2



【図 3】

FIG. 3



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 固体高分子型燃料電池において、優れた機械的強度と、発電性能とが得られる複合高分子電解質膜及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 主鎖に電子吸引性基を有する芳香族化合物単位 5 ～ 7 0 モル%と、主鎖に電子吸引性基を有さない芳香族化合物単位 3 0 ～ 9 5 モル%とからなるポリアリーレン系重合体のスルホン化物からなる。前記スルホン化物から選択され、1. 5 m e q / g 以上 3. 0 m e q / g 未満、好ましくは 1. 7 m e q / g 以上 2. 5 m e q / g 未満のイオン交換容量を備える母材と、0. 5 m e q / g 以上 1. 5 m e q / g 未満、好ましくは 0. 5 m e q / g 以上 1. 3 m e q / g 未満のイオン交換容量を備える補強材とを所定の割合で含有する。前記スルホン化物は、前記各芳香族化合物単位を異なるモル比で共重合させるか、同一の前記ポリアリーレン系重合体を異なる条件でスルホン化する。前記補強材は、繊維状か多孔質膜状である。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号 [000005326]

1. 変更年月日 1990年 9月 6日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都港区南青山二丁目1番1号
氏 名 本田技研工業株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004178]

1. 変更年月日 1997年12月10日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都中央区築地2丁目11番24号
氏 名 ジェイエスアール株式会社